

水热法制备CdOHF纳米材料及其对阳离子染料吸附性质研究

秦 瑛, 王丹琪, 丁 妍, 孙同明*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年3月28日; 录用日期: 2023年5月4日; 发布日期: 2023年5月12日

摘 要

采用水热法, 以 NaBF_4 作为氟源, 通过调节pH值, 制备三维网状堆叠的分级CdOHF纳米结构。结果表明, 不同的pH值和反应时间使得CdOHF具有一维纳米带、纳米带编织的二维网状结构和网叠的三维层次结构的可调结构变化。发现产物对阳离子有机染料展现出较强的选择性, 对孔雀石绿(MG)的理论最大吸附量达48.31 mg/g。XRD和FTIR证明该吸附过程是物理吸附, 符合准二阶动力学方程和Langmuir等温吸附方程。

关键词

CdOHF, 水热法, 纳米结构, 吸附性能, 染料

Hydrothermal Synthesis of CdOHF Nanomaterials and Their Adsorption Properties on Cationic Dyes

Ying Qin, Danqi Wang, Yan Ding, Tongming Sun*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Mar. 28th, 2023; accepted: May 4th, 2023; published: May 12th, 2023

Abstract

Using NaBF_4 as fluorine source, a hydrothermal method was used to prepare the nanonets-stacked hierarchical CdOHF nanostructures by varying pH value. The results showed that different pH

*通讯作者。

文章引用: 秦瑛, 王丹琪, 丁妍, 孙同明. 水热法制备 CdOHF 纳米材料及其对阳离子染料吸附性质研究[J]. 物理化学进展, 2023, 12(2): 52-58. DOI: 10.12677/japc.2023.122007

values and reaction times made the CdOHF feature adjustable structural variations with 1D nanobelts, nano-belt-woven 2D nets and net-stacked 3D hierarchical structures. The adsorption properties of the CdOHF were investigated and exhibited a strong selectivity for cationic organic dyes. The theoretical maximum adsorption of graded structure CdOHF on MG was calculated to reach 48.31 mg/g. XRD and FTIR results indicate the adsorption process was physical adsorption. The adsorption process of CdOHF on Malachite Green conforms to the quasi second-order dynamic equation and Langmuir iso-thermal adsorption equation.

Keywords

CdOHF, Hydrothermal Method, Nanostructure, Adsorption Performance, Dye

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 各种有机染料在造纸、印刷、皮革和电镀等行业有着普遍应用, 排出的废水中的染料会吸收光线, 使水中氧气大量消耗, 且导致水体中有机物含量增加, 对环境造成了严重的影响[1] [2] [3]。为了去除废水中的有机染料, 人们已经尝试了如膜过滤、反渗透、光催化等技术方法。与其他传统的染料去除技术相比, 吸附法具有适用性广泛、操作简易、去除效果好、吸附材料可以重复利用、所需成本低等多种优点, 是一种理想的降解污染物策略。

随着微/纳米材料的飞速发展, 羟基氟化物等已成为用于处理水体染料污染的新型吸附材料。羟基氟化物 MOHF (M = Co、Mn、Cu、Zn、Mg) 通常为低维材料, 易形成比表面积较大的分级结构, 使其在光催化、染料吸附、电化学催化等领域有较大的应用价值[4] [5]。研究者已经发展了多种制备方法用来合成羟基氟化物 MOHF 微纳米材料, 相比于传统的溶胶-凝胶法[6]、共沉淀法[7]等方法, 水热法可以通过控制温度、添加剂浓度等, 有效控制吸附剂的颗粒粒径、形貌、微观结构和晶面暴露情况[8]。CdOHF 作为一类重要的羟基氟化物, 与其他羟基氟化物相比关于其合成及表征方面的研究报道相对较少。

本文采用简单的水热法, 通过调节溶液 pH 值及反应时间等可控合成不同形貌 CdOHF 纳米材料, 并研究其对阳离子染料溶液的吸附性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

Cd(NO₃)₂·4H₂O、NaBF₄、NaOH 均为分析纯, 购自国药集团上海分公司。

2.2. 样品表征

物相分析采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE), Cu K α 为辐射源(= 1.54178 Å); 采用场发射扫描电镜(Hitachi S-4800)和透射电镜(JEOL-2100F)检测样品的微观形貌和尺寸; 采用红外光谱仪测量 FTIR 光谱。

2.3. 样品制备

称取 1 mmol Cd(NO₃)₂·4H₂O 和 1 mmol NaBF₄ 分散在 25 mL 的蒸馏水中, 连续搅拌 20 min。搅拌过

程中加入 0.2 g NaOH。将混合溶液置于 30 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜中，密封，120°C 加热反应 12 h。高压釜降至室温后，通过离心分离白色沉淀物，并用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次，将所得样品在 80°C 干燥 3 h。

2.4. 吸附性质的研究

通常在室温(20 ± 5)°C 下，用 40 mL、20 mg/L 的孔雀石绿(MG)溶液与 30 mg 的 CdOHF 产物进行暗室条件下搅拌实验。在给定的时间间隔 5、10、15、20、30、40、50、60、70 min 的时间点上有序地收集适量的上清液，依次装入对应编号的遮光试管中，离心待测。用紫外-可见分光光度计测量孔雀石绿(MG)溶液的吸光度。此外，我们还选择了其他几种有机染料水溶液(MO、CR、MV、MG、NR)来评价所制备的 CdOHF 吸附剂的选择性性能。

详细研究了孔雀石绿(MG)浓度、吸附剂用量等参数对 CdOHF 产品吸附孔雀石绿(MG)能力的影响。通过将 30 mg 吸附剂加入到 40 mL 溶液中，研究了不同初始浓度(20~100 mg/L)的孔雀石绿(MG)溶液对吸附过程的影响。将不同剂量的吸附剂(30、40、50、60 mg)分别混合加入到 20 mg/L 孔雀石绿(MG)溶液中，观察吸附剂剂量的效果。

3. 结果与讨论

3.1. 产物的物相、纯度分析和形貌表征

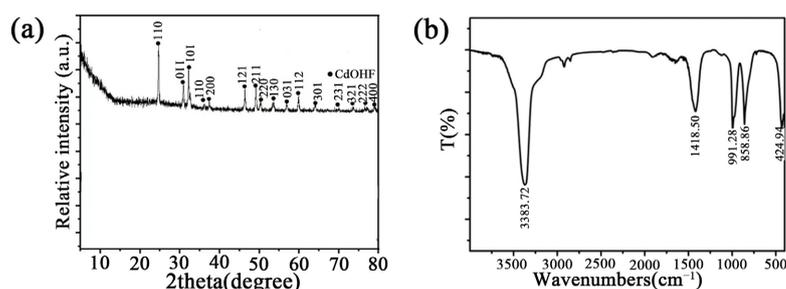


Figure 1. CdOHF obtained under characteristic conditions: (a) XRD pattern; (b) FTIR diagram
图 1. 在特征条件下所获的 CdOHF: (a) XRD 图; (b) FTIR 图

图 1(a)是 1 mmol $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol NaBF_4 、0.2 g NaOH，120°C、12 h 所获产物的 XRD 图。图中所有的衍射峰均与正交相的 CdOHF (JCPDS card No. 22-0181)相匹配。XRD 的结果显示制备 CdOHF 的纯度较高，没有其他副产物存在。图 1(b)是 1 mmol $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol NaBF_4 、0.2 g NaOH，120°C、12 h 所获产物的 FTIR 图，位于 435 cm^{-1} 和 483 cm^{-1} 处的峰划分为 Cd-O 和 Cd-F 的延伸带。在 858 cm^{-1} 和 991 cm^{-1} 处的峰是由于 CdOHF 的 Cd-OH 弯曲和 OH 扭转振动模式。-OH 拉伸和弯曲模式导致 3383 cm^{-1} 和 1418 cm^{-1} 处的两个强带的产生。

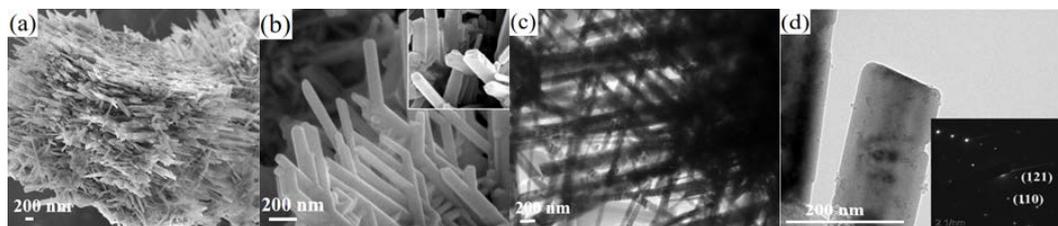


Figure 2. CdOHF obtained under characteristic conditions: (a, b) SEMD pattern; (c) TEM diagram; (d) SAED diagram
图 2. 在特征条件下所获的 CdOHF; (a, b) SEM 图; (c) TEM; (d) SAED 图

图 2 为 1 mmol $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1 mmol NaBF_4 、0.2 g NaOH 、 120°C 、12 h 所获的 CdOHf 的 SEM (a、b)、TEM 和 SAED(c、d)。如图 2(a)，表明 CdOHf 样品是三维网状堆叠的分层结构。如图 2(b)，网是由宽度相同的纳米片编织而成，宽度为 100~200 nm，厚度为 50~100 nm。图 2(c)、2(d) 的 TEM 与 SEM 的结果相同。纳米片的宽度约为 100 nm，长度可达 3~4 μm 。SAED 模式表示网状堆叠分层 CdOHf 是单晶性质。

3.2. pH 值及反应时间对产物品相及形貌的影响

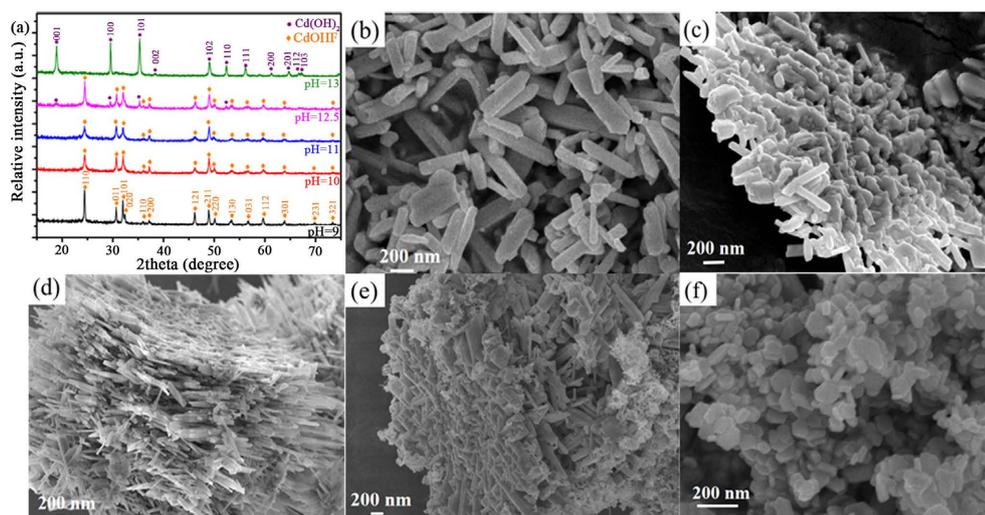


Figure 3. The XRD and SEM patterns of CdOHf obtained at different pH values

图 3. 不同 pH 值得到的 CdOHf 的 XRD 图和 SEM 图

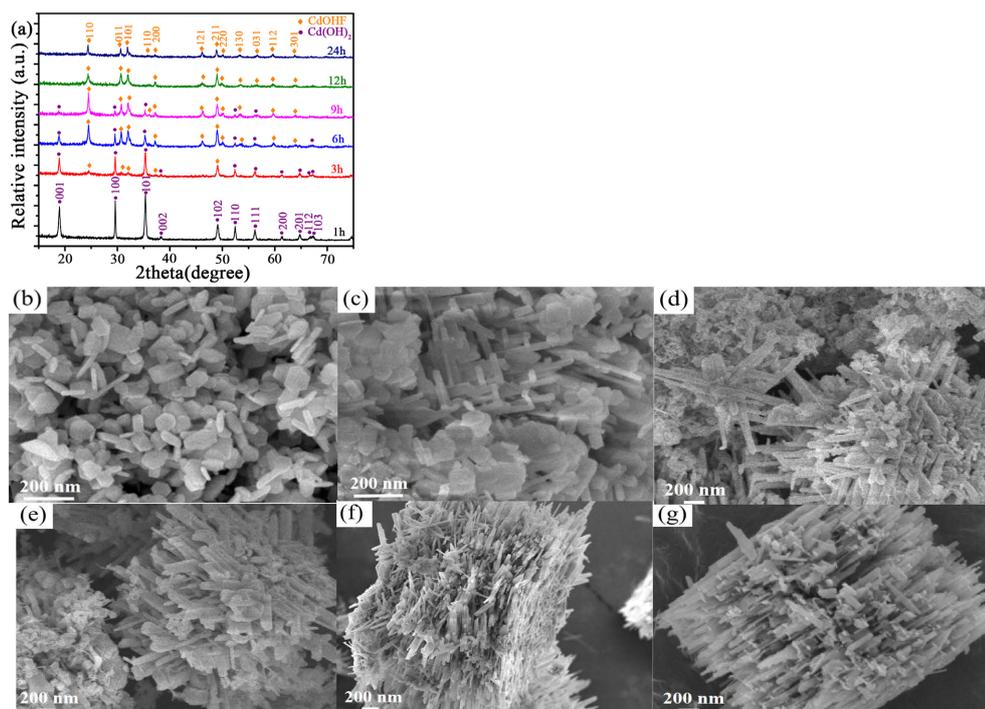


Figure 4. The XRD and SEM patterns of CdOHf obtained at different reaction times

图 4. 不同反应时间得到的 CdOHf 的 XRD 图和 SEM 图

图 3 是不同 pH 值得到的 CdOHf 的 XRD 图和 SEM 图。图 3(a)表明, 纯 CdOHf 在 pH 范围 9~11 内形成, pH 值超过 12.5 时才观察到 Cd(OH)₂ (JCPDS 文件 No.31-0228)。由图 3(b)可以看出, 在 pH 值为 9 时, 获得直径为 60~100 nm 的 CdOHf 纳米棒。pH 值为 10 和 11, 形成网状堆叠的分级 CdOHf 结构(图 3(c)、(d))。当 pH 为 12.5 或 13 时, 形成 Cd(OH)₂ 纳米粒(图 3(e)、(f))。从上述结果可以看出, pH 值是决定不同产物结晶和生长的关键因素。图 4 是不同反应时间得到的 CdOHf 的 XRD 图和 SEM 图。如图 4(a), 六方相 Cd(OH)₂ 峰的强度随着反应时间的增加而降低, 经过 12 h 的水热处理后, Cd(OH)₂ 的峰几乎消失, 这说明 Cd(OH)₂ 逐渐被转化为 CdOHf。当反应时间超过 12 h, 衍射峰均由纯 CdOHf 引起。反应 1 h 内, 可获直径为 50~100 nm 的 Cd(OH)₂ 纳米片(图 4b)。反应 3 h、6 h 和 9 h 后, 样品是 Cd(OH)₂ 纳米片和网状堆叠分级 CdOHf 的混合物(图 4(c)~(e))。由图 4(f)知, 网状堆叠分级的 CdOHf 结构在 12 h 内形成。至 24 h 后, 产品形貌保持不变(图 4(g))。从上述结果可以看出, 延长反应时间有利于形成 CdOHf。

3.3. 不同形貌 CdOHf 吸附性质的研究

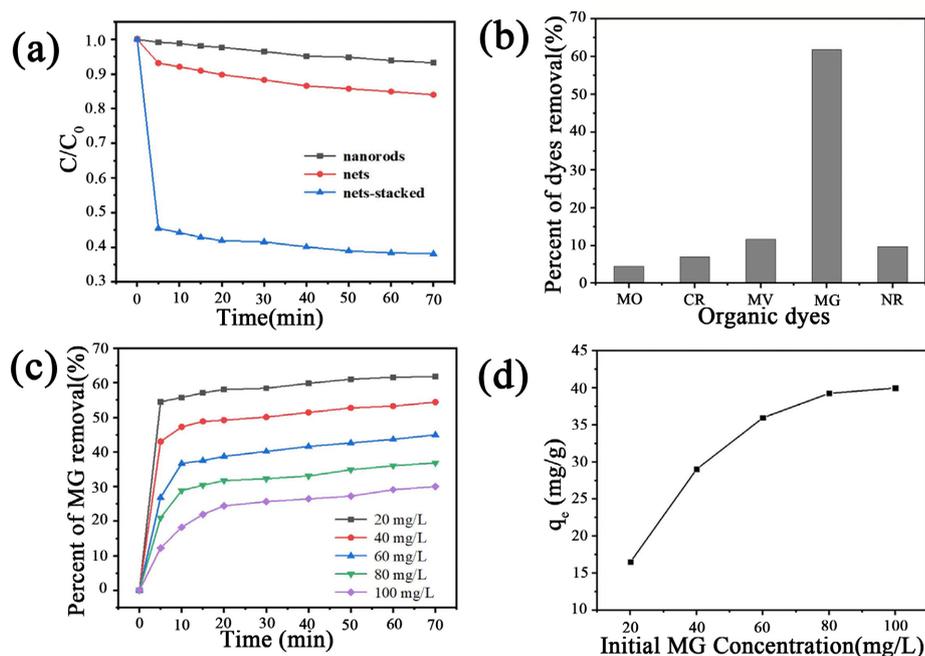


Figure 5. (a) Dark adsorption behavior of different morphological CdOHf; (b) Removal rate of different dyes within 60 minutes; (c) Adsorption efficiency of 30 mg CdOHf on malachite green (MG) (20~100 mg/L); (d) Adsorption capacity

图 5. (a) 不同形貌 CdOHf 的吸附对比; (b) 60 分钟内不同染料去除率; (c) 30 mg CdOHf 对孔雀石绿 (MG) (20~100 mg/L) 的吸附效率; (d) 吸附容量

如图 5(a), 分级结构 CdOHf 对阳离子染料 MG 的脱色效果达 62%。通过降解 20 mg·L⁻¹ 的阴离子染料 (MO, CR)、阳离子染料 (MV、MG) 和中性染料 (NR) 研究三维网状堆叠分级 CdOHf 对有机染料的选择性吸附。如图 5(b), CdOHf 对阳离子染料具有较强的降解效率, 具有较好的选择性。如图 5(c)。通过染料浓度计算吸附剂对有机染料的吸附容量, 如图 5(d)。在 20~100 mg/L 浓度下的 MG 溶液去除率在 18.0%~62.85% 之间, 去除率随浓度的增大而下降。且吸附能力在 16.49 mg/g 到 39.99 mg/g 之间存在显著差异。假设吸附剂中的活性位点有限, 随着吸附的进行, 吸附剂在一定浓度下会达到饱和。相对于其他形貌, 分级结构 CdOHf 对阳离子染料 MG 的降解效率较强, 对 MG 的脱色效果能够达到 62%。MG 作为一种常见的阳离子染料, 普遍用于纺织工业和印刷工业。实验测得在纯水中, 三维网状堆叠分级的

CdOHF 的 zeta 电位为 -9.11 mV, 因此在 CdOHF 表面可能存在大量带负电荷的氢氧根。因此, 由于静电吸引作用, 阳离子染料在水溶液中电离产生的带有正电荷的有色离子接近 CdOHF 样品时, 会与带负电的氢氧根反应, 因此三维网状堆叠分级的 CdOHF 材料会表现出更强的吸附性能。

Table 1. Relevant parameters of the quasi-secondary kinetic model

表 1. 准二级动力学模型的相关参数

准二级动力学模型			
C_0 (mg/L)	K_2 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	q_e (mg/g)
20	0.05783	0.9994	16.6085
40	0.02222	0.9987	29.1121
60	0.01007	0.9970	36.4299
80	0.00798	0.9956	39.9361
100	0.00422	0.9897	41.8060

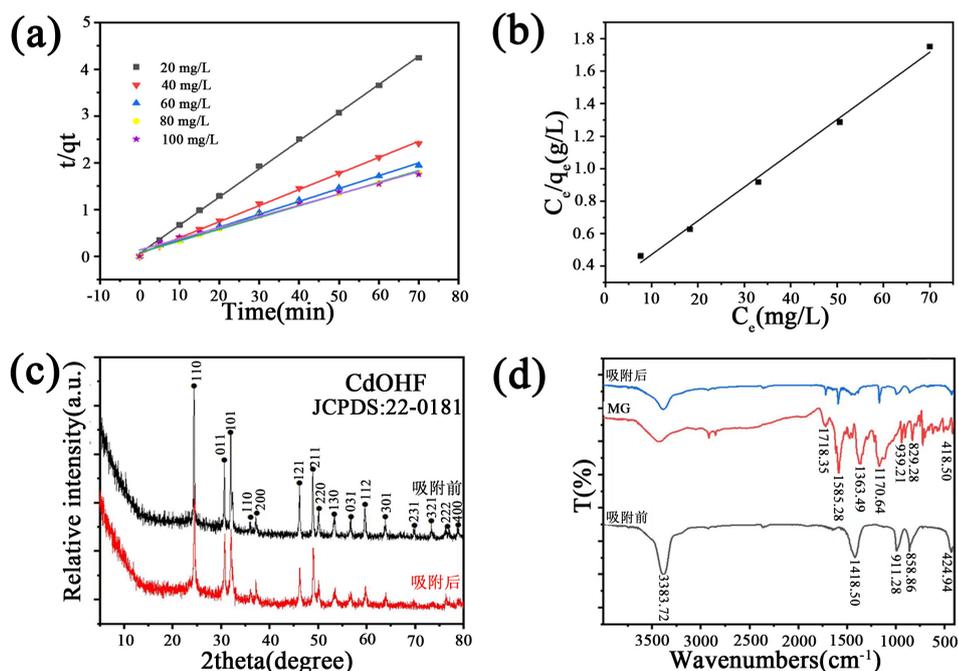


Figure 6. (a) Quasi-second-order kinetic equations; (b) Langmuir adsorption curve; (c) XRD comparison before and after adsorption; (d) FTIR comparison before and after adsorption

图 6. (a) 准二级动力学模型; (b) Langmuir 拟合吸附曲线; (c) CdOHF 吸附 MG 前后的 XRD 图; (d) CdOHF 吸附 MG 前后的 FTIR 图

如表 1 和图 6(a), CdOHF 样品对 MG 的吸附过程符合准二阶的动力学方程; 如图 6(b), Langmuir 模型拟合决定系数 R^2 为 0.9957, 因此 CdOHF 对 MG 的吸附过程符合 Langmuir 模型, 常温下的最大吸附量为 48.31 mg/g。如图 6(c), 产物晶相未发生明显变化。如图 6(d), 吸附 MG 后样品的伸缩振动峰强度都稍有下降, 且出现了一些新峰, 对比可知, 新峰为纯 MG 的吸收振动峰, 说明 MG 成功的吸附在 CdOHF 表面上。通过 XRD 和 FTIR 的表征发现该吸附过程是物理吸附。

4. 结论

以 NaBF_4 为氟源, 通过调节不同的时间和反应体系的 pH 值, 通过水热法制备了不同形貌的 CdOHF,

研究发现形貌的差异决定着产物对阳离子染料孔雀石绿的吸附性能。这一工作为今后高性能纳米材料的可控合成提供了新的实验路径。

基金项目

感谢国家自然科学基金(22075152)和江苏省大学生创新训练项目计划(202210304023Z, 202210304099Y)的资助。

参考文献

- [1] Lai, M.T.L., Lai, C.W., Lee, K.M., *et al.* (2019) Facile One-Pot Solvothermal Method to Synthesize Solar Active Bi₂WO₆ for Photocatalytic Degradation of Organic Dye. *Journal of Alloys and Compounds*, **801**, 502-510. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.116>
- [2] Gao, Y., Deng, S.Q., Jin, X., *et al.* (2019) The Construction of Amorphous Metal-Organic Cage-Based Solid for Rapid Dye Adsorption and Time-Dependent Dye Separation from Water. *Chemical Engineering Journal*, **357**, 129-139. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.124>
- [3] Nguyen, D.T.C., Le, H.T.N., Nguyen, T.T., *et al.* (2021) Multifunctional ZnO Nanoparticles Bio-Fabricated from *Canna indica* L. Flowers for Seed Germination, Adsorption, and Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. *Journal of Hazardous Materials*, **420**, Article ID: 126586. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126586>
- [4] Wang, Q., Chen, Y.L., Zhu, R.X., *et al.* (2020) One-Step Synthesis of Co(OH)F Nanoflower Based on Micro-Plasma: As an Effective Nonenzymatic Glucose Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **304**, Article ID: 127282. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127282>
- [5] 田辉. 羟基氟化物 MOHF(M = Zn, Cu)的合成、表征及高压研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [6] Wang, J., Wang, Z.N., Zhao, D.Y., *et al.* (2022) Preparation, Structural and Photocatalytic Activity of Sn/Fe Co-Doped TiO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Method. *Ceramics International*, **48**, 8297-8305. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.034>
- [7] 刘国庆, 金利华, 徐晓燕, 等. 喷雾热解与共沉淀法制备高性能线材用 Bi-2212 粉末的中间相演变对比研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2022(1): 92-97.
- [8] 朱丹琛, 李名洁, 陈彰旭, 等. 水热法合成二氧化锰及其对染料的脱色性能研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(11): 60-65.